

## Patent Abstracts of Japan

PUBLICATION NUMBER : 06268257  
PUBLICATION DATE : 22-09-94

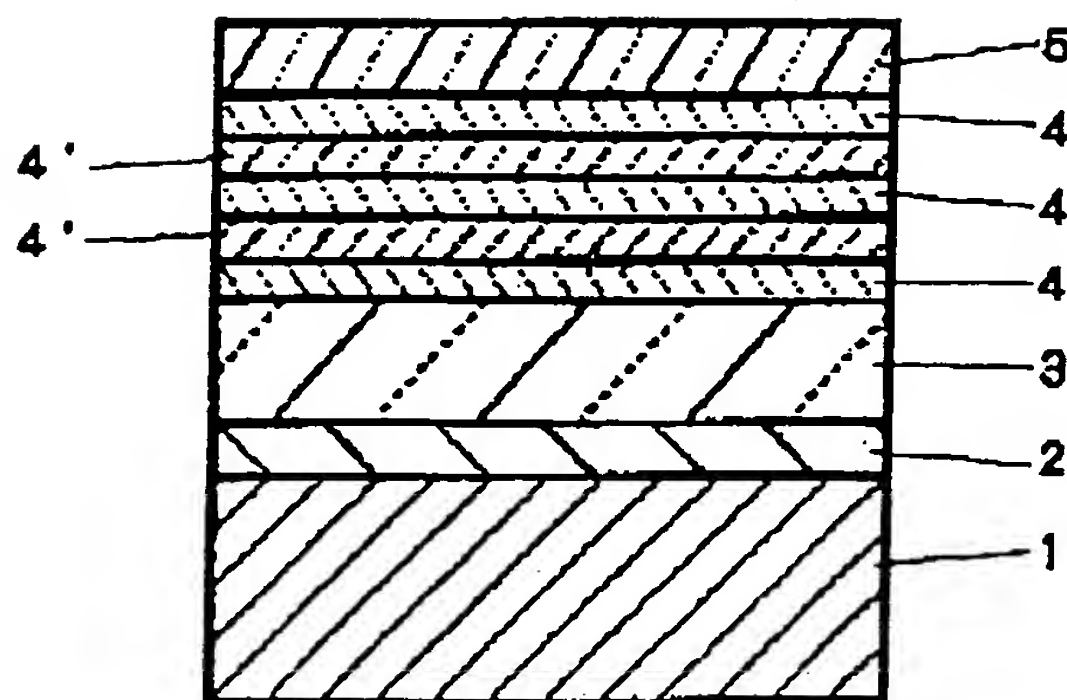
APPLICATION DATE : 12-03-93  
APPLICATION NUMBER : 05079045

APPLICANT : NICHIA CHEM IND LTD;

INVENTOR : IWASA SHIGETO;

INT.CL. : H01L 33/00

TITLE : GALLIUM NITRIDE COMPOUND  
SEMICONDUCTOR LIGHT EMITTING  
ELEMENT



ABSTRACT : PURPOSE: To enable a light emitting layer to be enhanced in crystallinity and emission output by a method wherein a multilayered film is composed of layers specified in thickness.

CONSTITUTION: A buffer layer 2 is made to grow on a sapphire substrate 1, and an N-type Si-doped GaN layer 3 is grown thereon. Thereafter, an  $\text{In}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{N}$  layer 4 is grown as a well layer, and furthermore an  $\text{In}_{0.04}\text{Ga}_{0.96}$  layer 4' is grown as a barrier layer. The layers 4 and 4' are alternately laminated to form a multilayered film by repeatedly carrying out the above processes. The layers 4 and 4' forming a multilayered film are so set as to be as thick as 5 to 50 $\mu\text{m}$ . Then, a P-type Mg-doped GaN layer 5 is made to grow, and then the substrate 1 is taken out of a reaction vessel and annealed to lessen the uppermost P-type GaN layer more in resistance. The P-type GaN layer 5 and a multilayered film of a wafer obtained as above are partially etched to make the N-type GaN layer exposed, and an ohmic electrode is provided to a P-type GaN layer and an N-type GaN layer respectively.

COPYRIGHT: (C) JPO

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平6-268257

(43) 公開日 平成6年(1994)9月22日

(51) Int.Cl.<sup>5</sup>

H01L 33/00

識別記号

庁内整理番号

F1

技術表示箇所

C 7376-1M

審査請求 未請求 請求項の数3 FD (全4頁)

(21) 出願番号 特願平5-79045

(71) 出願人 000226057

日亜化学工業株式会社

徳島県阿南市上中町岡491番地100

(22) 出願日 平成5年(1993)3月12日

(72) 発明者 中村 修二

徳島県阿南市上中町岡491番地100 日亜化学工業株式会社内

(72) 発明者 岩佐 成人

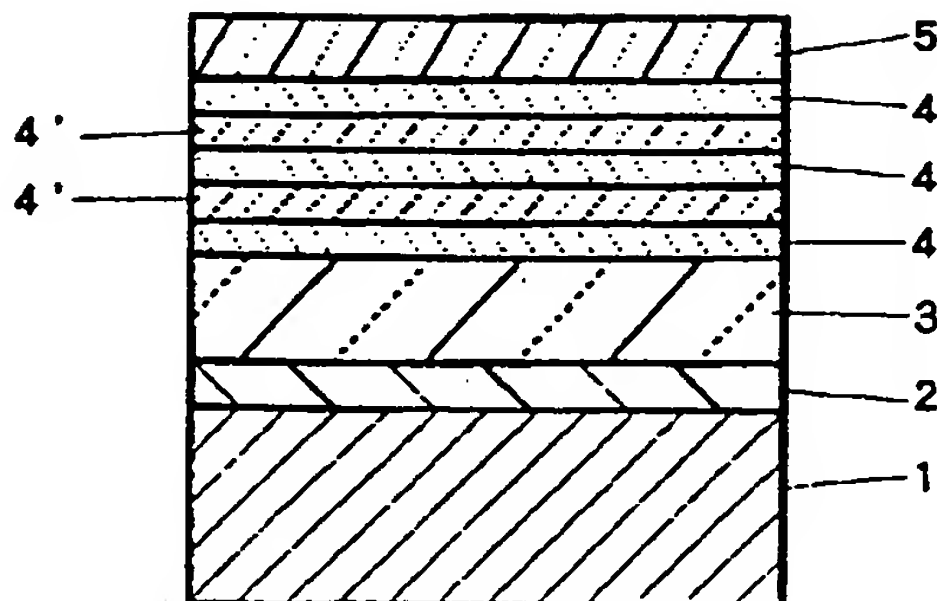
徳島県阿南市上中町岡491番地100 日亜化学工業株式会社内

(54) 【発明の名称】 窒化ガリウム系化合物半導体発光素子

(57) 【要約】

【目的】 窒化ガリウム系化合物半導体発光素子の発光出力をさらに向上させる。

【構成】 n型窒化ガリウム系化合物半導体層と、p型窒化ガリウム系化合物半導体層との間に、X値の異なる  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  (但し、Xは  $0 < X < 1$ ) 層が交互に積層された多層膜層を発光層として具備する窒化ガリウム系化合物半導体発光素子であって、前記多層膜層を構成する  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  層の各膜厚は5オングストローム～50オングストロームの範囲である



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 n型窒化ガリウム系化合物半導体層と、p型窒化ガリウム系化合物半導体層との間に、X値の異なる $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ （但し、Xは $0 < X < 1$ ）層が交互に積層された多層膜層を発光層として具備する窒化ガリウム系化合物半導体発光素子であって、前記多層膜層を構成する $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 層の各膜厚は5オングストローム～50オングストロームの範囲であることを特徴とする窒化ガリウム系化合物半導体発光素子。

【請求項2】 前記n型窒化ガリウム系化合物半導体層は $\text{Ga}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$ （但し、Yは $0 < Y \leq 1$ ）よりなり、前記p型窒化ガリウム系化合物半導体層は $\text{Ga}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$ （但し、Zは $0 < Z \leq 1$ ）よりなることを特徴とする請求項1に記載の窒化ガリウム系化合物半導体発光素子。

【請求項3】 前記 $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 層のX値は $0 < X < 0.5$ の範囲であることを特徴とする請求項1に記載の窒化ガリウム系化合物半導体発光素子。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は窒化ガリウム系化合物半導体を用いた発光素子に関する。

## 【0002】

【従来の技術】  $\text{GaN}$ 、 $\text{GaAlN}$ 、 $\text{InGaN}$ 、 $\text{InAlGaN}$ 等の窒化ガリウム系化合物半導体は直接遷移を有し、バンドギャップが1.95eV～6eVまで変化するため、発光ダイオード、レーザダイオード等、発光素子の材料として有望視されている。現在、この材料を用いた発光素子には、n型窒化ガリウム系化合物半導体の上に、p型ドーパントをドーピングした高抵抗なi型の窒化ガリウム系化合物半導体を積層したいわゆるMIS構造の青色発光ダイオードが知られている。

【0003】 MIS構造の発光素子は一般に発光出力が非常に低く、実用化するには未だ不十分であった。高抵抗なi型を低抵抗なp型とし、発光出力を向上させたp-n接合の発光素子を実現するための技術として、例えば特開平3-218325号公報において、i型窒化ガリウム系化合物半導体層に電子線照射する技術が開示されている。また、我々は、特開平3-357046号でi型窒化ガリウム系化合物半導体層を400℃以上でアニーリングすることにより低抵抗なp型とする技術を提案した。

## 【0004】

【発明が解決しようとする課題】 窒化ガリウム系化合物半導体を用いた発光素子はMIS構造、p-n接合両面から研究が進められているが、例えば $\text{GaN}$ のp-n接合を用いたホモ構造の発光素子でも発光出力は数 $\mu\text{W}$ ～数十 $\mu\text{W}$ でしかなく、実用化するには未だ不十分であった。従って本発明はこのような事情を鑑みてなされたものであり、その目的とするところは、窒化ガリウム系化合物半導体を用いた発光素子の発光出力を向上させることにある。

にある。

## 【0005】

【課題を解決するための手段】 我々は窒化ガリウム系化合物半導体発光素子をp-n接合を用いたダブルヘテロ構造とし、さらに、その発光層を特定の膜厚の窒化ガリウム系化合物半導体を用いた多層膜構造とすることにより上記問題が解決できることを見いだした。即ち、本発明の窒化ガリウム系化合物半導体発光素子は、n型窒化ガリウム系化合物半導体層と、p型窒化ガリウム系化合物半導体層との間に、X値の異なる $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ （但し、Xは $0 < X < 1$ ）層が交互に積層された多層膜層を発光層として具備する窒化ガリウム系化合物半導体発光素子であって、前記多層膜層を構成する $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 層の各膜厚は5オングストローム～50オングストロームの範囲であることを特徴とする。

【0006】 本発明の窒化ガリウム系化合物半導体発光素子において、n型窒化ガリウム系化合物半導体層には、 $\text{GaN}$ 、 $\text{GaAlN}$ 、 $\text{InGaN}$ 、 $\text{InAlGaN}$ 等、ノンドーピング（無添加）の窒化ガリウム系化合物半導体、またはノンドーピングの窒化ガリウム系化合物半導体に例えばSi、Ge、Te、Se等のn型ドーパントをドーピングしてn型特性を示すように成長した層を用いることができる。特に、n型窒化ガリウム系化合物半導体は、その組成をインジウムを含む窒化ガリウム系化合物半導体とするよりも、 $\text{Ga}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$ （但し、Yは $0 < Y \leq 1$ ）とした二元混晶、あるいは三元混晶の窒化ガリウムアルミニウムとする方が、結晶性に優れたn型結晶が得られるため発光出力が増大しさらに好ましい。

【0007】 また、p型窒化ガリウム系化合物半導体層には前記したノンドーピングの窒化ガリウム系化合物半導体に、例えばZn、Mg、Cd、Be、Ca等のp型ドーパントをドーピングしてp型特性を示すように成長した層を用いることができる。このp型窒化ガリウム系化合物半導体層も、特にその組成をインジウムを含む窒化ガリウム系化合物半導体とするよりも、 $\text{Ga}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$ （但し、Zは $0 < Z \leq 1$ ）とした二元混晶、あるいは三元混晶の窒化ガリウムアルミニウムとする方が、結晶性がよく、より低抵抗なp型結晶が得られやすくなるため好ましい。さらに、p型窒化ガリウム系化合物半導体層をさらに低抵抗化する手段として、前記した特開平3-357046号に開示するアニーリング処理を行ってもよい。低抵抗化することにより発光出力をより向上させることができる。

【0008】  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 層は、X値の異なる $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ （但し、Xは $0 < X < 1$ ）層を交互に積層した多層膜層構造とし、その多層膜層を構成する $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 層の各膜厚は5オングストローム～50オングストロームの範囲に調整する必要がある。X値の異なる $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 層を交互に積層することにより、多層膜が量子井構造を形成し、発光効率を向上させることができる。

ガリウム系化合物半導体および、p型窒化ガリウム系化合物半導体との格子定数不整を緩和することができる。また、多層膜とせず単一のInGa<sub>1-x</sub>N層で形成したものよりも、結晶中の格子欠陥が少なくなり、結晶性が向上する。さらに、In<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>N層の膜厚を50オングストローム～500オングストロームの範囲に調整することにより、発光出力を向上させることができる。なぜなら、この範囲に膜厚を調整することにより、多層膜を構成するIn<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>N層の格子欠陥を少なくすることができ、結晶性が向上するため、発光出力が増大する。In<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>N層の膜厚は、例えばMOCVD法を用いた成長方法であると、原料ガスであるGa源の流量を調整したり、また成長時間を調整することにより調整可能である。また、In<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>N層の組成比は原料ガスであるIn源のガス流量、または成長温度を調整することにより調整可能である。さらに、In<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>N層にn型ドーパント、p型ドーパントをドーピングして成長させてもよいことはいうまでもない。

【0009】各In<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>N層のX値は0<X<0.5の範囲に調整することが好ましい。X値が0.5以上では結晶性に優れたIn<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>N層が得られにくく、発光効率に優れた発光素子が得られにくくなるため、X値は0.5未満が好ましい。また、現在、実用化されていない青色発光素子を実現するためには上記範囲に調整する必要がある。

【0010】

【作用】例えば、n型Ga<sub>0.8</sub>N層と、膜厚100オングストロームのIn<sub>0.2</sub>Ga<sub>0.8</sub>N層と、p型Ga<sub>0.8</sub>N層とを順に積層したダブルヘテロ構造の発光素子の場合、Ga<sub>0.8</sub>Nの格子定数はおよそ3.19オングストローム、In<sub>0.2</sub>Nの格子定数はおよそ3.54オングストロームであり、この構造の発光素子では、Ga<sub>0.8</sub>N層とIn<sub>0.2</sub>Ga<sub>0.8</sub>N層との界面の格子定数不整が2.2%近くもある。このため、Ga<sub>0.8</sub>N層とIn<sub>0.2</sub>Ga<sub>0.8</sub>N層との界面でミスフィットによる格子欠陥が発生し、発光層であるIn<sub>0.2</sub>Ga<sub>0.8</sub>N層の結晶性が悪くなるため、発光出力が低下する原因となる。

【0011】しかしここで、本発明のようにIn<sub>0.2</sub>Ga<sub>0.8</sub>N層を、例えば井戸層として膜厚20オングストロームのIn<sub>0.2</sub>Ga<sub>0.8</sub>N層3層と、障壁層として膜厚20オングストロームのIn<sub>0.04</sub>Ga<sub>0.96</sub>N層2層とを交互に積層し、発光層の総膜厚100オングストロームの量子井戸構造の多層膜とした場合（つまり、n型Ga<sub>0.8</sub>N層+井戸層+障壁層+井戸層+障壁層+井戸層+p型Ga<sub>0.8</sub>N層の発光素子構造）、発光層であるIn<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>N層は平均の組成としてIn<sub>0.12</sub>Ga<sub>0.88</sub>N層となり、Ga<sub>0.8</sub>N層との界面の格子定数不整は約1.3%となり緩和される。しかも、井戸層であるIn<sub>0.2</sub>Ga<sub>0.8</sub>N層のところで発光するため、発光波長はほとんど変わらない。

に、格子定数不整が緩和されるため、その分、発光層の結晶性が向上し、全体として格子欠陥の少ないInGa<sub>1-x</sub>N層を発光層とできるため、発光出力が増大する。

【0012】図2に、上記発光素子（n型Ga<sub>0.8</sub>N層+In<sub>0.2</sub>Ga<sub>0.8</sub>N+In<sub>0.04</sub>Ga<sub>0.96</sub>N+In<sub>0.2</sub>Ga<sub>0.8</sub>N+In<sub>0.04</sub>Ga<sub>0.96</sub>N+In<sub>0.2</sub>Ga<sub>0.96</sub>N+p型Ga<sub>0.8</sub>N層）において、多層膜の各膜厚を同一とした場合、その膜厚と、発光素子の相対発光出力との関係を示す。この図に示すように、膜厚を50オングストローム～500オングストロームとしたIn<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>N層を積層した多層膜を発光層とする発光素子は90%以上の発光出力を有しており、その範囲外では急激に出力が低下する傾向にある。その理由は前記したように、厚膜のIn<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>N層を多層膜とすると、一つのIn<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>N層中に格子欠陥がでやすくなるため出力が低下すると考えられる。

【0013】

【実施例】以下有機金属気相成長法により、本発明の窒化ガリウム系化合物半導体発光素子を製造する方法を述べる。

【0014】【実施例1】サファイア基板1を反応容器内に配置し、サファイア基板1のクリーニングを行った後、成長温度を510℃にセットし、キャリアガスとして水素、原料ガスとしてアンモニアとTMG（トリメチルガリウム）とを用い、サファイア基板上にGa<sub>0.8</sub>Nよりなるバッファ層2を約200オングストロームの膜厚で成長させる。

【0015】バッファ層2成長後、TMGのみ止めて、温度を1030℃まで上昇させる。1030℃になったら、同じく原料ガスにTMGとアンモニアガス、ドーパントガスにシランガスを用い、Siをドーピングしたn型Ga<sub>0.8</sub>N層4を4μm成長させる。

【0016】n型Ga<sub>0.8</sub>N層4成長後、原料ガス、ドーパントガスを止め、温度を800℃にして、キャリアガスを窒素に切り替え、原料ガスとしてTMGとTMI（トリメチルインジウム）とアンモニアを用い、井戸層としてIn<sub>0.2</sub>Ga<sub>0.8</sub>N層4を20オングストローム成長させる。次に、TMIの流量を1/5に減らすことにより、障壁層としてIn<sub>0.04</sub>Ga<sub>0.96</sub>N層4'を20オングストロームの膜厚で成長させる。この操作を繰り返し、各20オングストロームの膜厚で第1にIn<sub>0.2</sub>Ga<sub>0.8</sub>N層4、第2にIn<sub>0.04</sub>Ga<sub>0.96</sub>N層4'、第3にIn<sub>0.2</sub>Ga<sub>0.8</sub>N層4、第4にIn<sub>0.04</sub>Ga<sub>0.96</sub>N層4'、第5にIn<sub>0.2</sub>Ga<sub>0.8</sub>N層4を交互に積層した総膜厚100オングストロームの多層膜を成長する。

【0017】次に、原料ガスを止め、再び温度を1020℃まで上昇させ、原料ガスとしてTMGとアンモニア、ドーパントガスとしてCp2Mg（シクロペンタジエニルマグネシウム）とを用い、Mgをドーピングしたp型

【0018】p型Ga<sub>0.9</sub>N層5成長後、基板を反応容器から取り出し、アニーリング装置にて窒素雰囲気中、700℃で20分間アニーリングを行い、最上層のp型Ga<sub>0.9</sub>N層をさらに低抵抗化する。以上のようにして得られた発光素子の構造を示す断面図を図1に示す。

【0019】以上のようにして得られたウエハのp型Ga<sub>0.9</sub>N層5と多層膜層の一部をエッチングにより取り除き、n型Ga<sub>0.9</sub>N層3を露出させ、p型Ga<sub>0.9</sub>N層と、n型Ga<sub>0.9</sub>N層とにオーミック電極を設け、500μm角のチップにカットした後、常法に従い発光ダイオードとしたところ、発光出力は20mAにおいて800μW、発光波長410nmと、十分実用レベルに達していた。

【0020】【実施例2】実施例1において、多層膜層のそれぞれの成長時間を2.5倍にして、In<sub>0.2</sub>Ga<sub>0.8</sub>N層を50オングストローム、In<sub>0.04</sub>Ga<sub>0.96</sub>N層を50オングストロームの膜厚で成長する他は同様にして発光ダイオードを得たところ、発光出力は20mAにおいて720μW、発光波長410nmであった。

【0021】【実施例3】実施例1のn型Ga<sub>0.9</sub>N層3、およびp型Ga<sub>0.9</sub>N層5を成長させる工程において、原料ガスに新たにTMA（トリメチルアルミニウム）を加えて成長させ、n型Ga<sub>0.9</sub>N層を同じくSiをドーピングしたn型Ga<sub>0.9</sub>Al<sub>0.1</sub>N層とし、p型Ga<sub>0.9</sub>N層を同じくMgをドーピングしたp型Ga<sub>0.9</sub>Al<sub>0.1</sub>N層とする他は、同様にして発光ダイオードを得たところ、発光出力、発光波長とも実施例1とほぼ同等であった。

【0022】【比較例1】実施例1において、多層膜層のそれぞれの成長時間を3倍にして、In<sub>0.2</sub>Ga<sub>0.8</sub>N層を60オングストローム、In<sub>0.04</sub>Ga<sub>0.96</sub>N層を60オングストロームの膜厚で成長する他は同様にして発

光ダイオードを得たところ、20mAにおいて発光出力は360μWであった。

【0023】【比較例2】実施例1において、多層膜層を成長する代わりに単一のIn<sub>0.2</sub>Ga<sub>0.8</sub>N層を100オングストロームの膜厚で成長する他は同様にして発光ダイオードを得たところ、20mAにおいて発光出力180μW、発光波長420nmであった。

【0024】

【発明の効果】以上説明したように、本発明の窒化ガリウム系化合物半導体発光素子は、p-n接合を利用したダブルヘテロ構造とし、さらに発光層を限定された膜厚のIn<sub>0.2</sub>Ga<sub>0.8</sub>N層よりなる多層膜としているため、n型窒化ガリウム系化合物半導体層、及びp型窒化ガリウム系化合物半導体層とのミスフィットが小さくなり、発光層全体の結晶性が向上する。それにより、発光出力が飛躍的に向上し、窒化ガリウム系化合物半導体発光素子を十分な実用レベルにまですることができる。

【図面の簡単な説明】

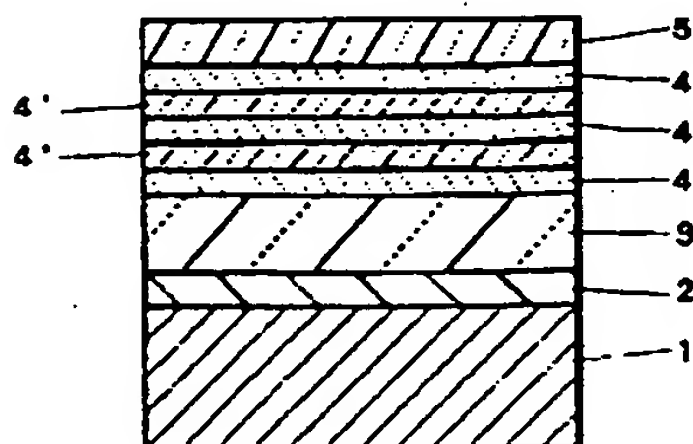
【図1】 本発明の一実施例に係る発光素子の構造を示す模式断面図。

【図2】 本発明の一実施例に係る発光素子における多層膜の各膜厚と、発光素子の相対発光出力との関係を示す図。

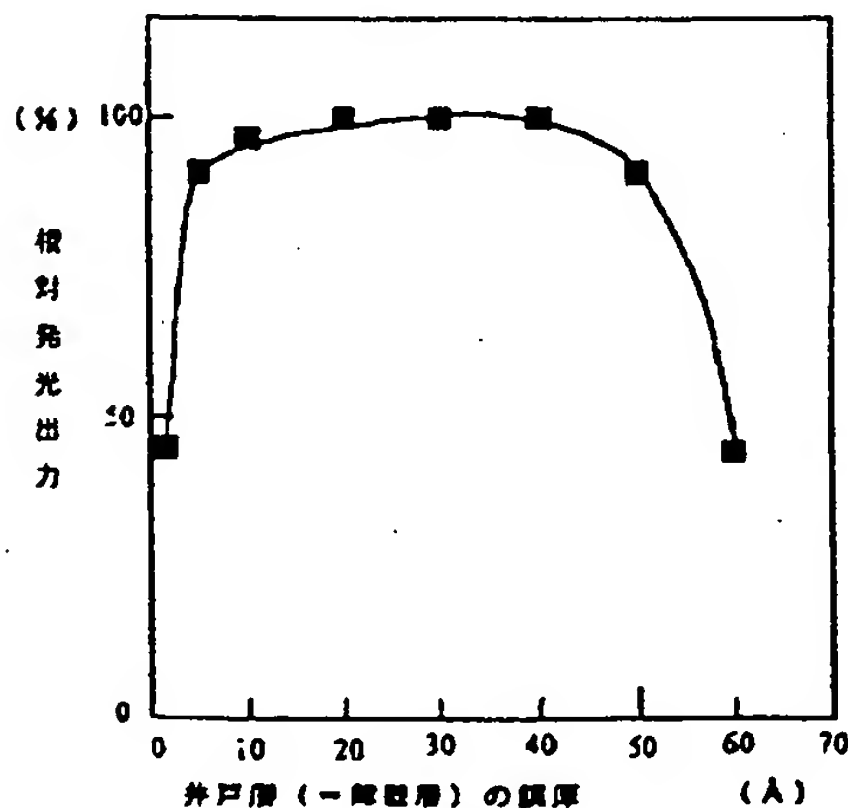
【符号の説明】

- 1 . . . . . サファイア基板
- 2 . . . . . Ga<sub>0.9</sub>Nバッファ層
- 3 . . . . . n型Ga<sub>0.9</sub>N層
- 4 . . . . . In<sub>0.2</sub>Ga<sub>0.8</sub>N層
- 4' . . . . . In<sub>0.04</sub>Ga<sub>0.96</sub>N層
- 5 . . . . . p型Ga<sub>0.9</sub>N層

【図1】



【図2】







Publication of Unexamined (Kokai) Patent Application

No. 6-268257

Application Number: No. 5-79045

Date of Filing: March 12, 1993

Date of Publication: September 22, 1994

Applicant: NICHIA CHEM. IND., LTD.

Inventors: Shuji NAKAMURA and Naruhito IWASA

Title of the Invention: GALLIUM NITRIDE COMPOUND  
SEMICONDUCTOR LIGHT EMITTING ELEMENT

Abstract:

Object: To improve a gallium nitride compound semiconductor light-emitting element in light-emission output more.

Constitution: A gallium nitride compound semiconductor  
5 light-emitting element having, as a light-emitting layer, a  
multilayered film wherein  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  (provided that  $X$  is  
 $0 < X < 1$ ) layers with different  $X$  values are alternately  
stacked between an n-type gallium nitride compound  
semiconductor layer and a p-type gallium nitride compound  
10 semiconductor layer, each of the  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  layers  
constituting the multilayered film having a film thickness  
in the range between 5 Å and 50 Å.

What is claimed is:

1. A gallium nitride compound semiconductor light-emitting element having, as a light-emitting layer, a multilayered film wherein  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  (where  $0 < x < 1$ ) layers  
5 with different  $x$  values are alternately stacked between an n-type gallium nitride compound semiconductor layer and a p-type gallium nitride compound semiconductor layer, each of the  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  layers constituting the multilayered film having a film thickness in the range between 5 Å and 50 Å.

10 2. The gallium nitride compound semiconductor light-emitting element according to Claim 1, wherein the n-type gallium nitride compound semiconductor layer is composed of  $\text{Ga}_y\text{Al}_{1-y}\text{N}$  (where  $0 < y \leq 1$ ), and the p-type gallium nitride compound semiconductor layer is composed of  $\text{Ga}_z\text{Al}_{1-z}\text{N}$  (where  
15  $0 < z \leq 1$ ).

3. The gallium nitride compound semiconductor light-emitting element according to Claim 1, wherein the  $x$  values of the  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  layers are in the range of  $0 < x < 0.5$ .

20 Detailed explanation of the invention:

[0001]

Technical field to which the invention pertains:

The present invention relates to a light-emitting element using a gallium nitride compound semiconductor.

25 [0002]

Prior art:

A gallium nitride compound semiconductor, such as GaN, GaAlN, InGaN or InAlGaN, is a direct transition type, and its band gap varies from 1.95 eV to 6 eV. Therefore, it is regarded as a promising material for a light-emitting element such as a light-emitting diode or a laser diode. At present, as the light-emitting element using this material, an MIS-structured blue light-emitting diode wherein a p-type dopant-doped high-resistance i-type gallium nitride compound semiconductor is stacked onto an n-type gallium nitride compound semiconductor is known.

[0003]

In general, since the MIS-structured light-emitting element has an extremely low light-emission output, its practical use has not been attained yet. A technique for making a p-n junction light-emitting diode, wherein a high-resistance i-type semiconductor element is made a low-resistance p-type element, is disclosed in, for example, Japanese Patent Kokai Publication No. 3-218325 which discloses a technique of irradiating an i-type gallium nitride compound semiconductor layer with an electron beam. Further, in Japanese Patent Kokai Publication No. 3-357046, we proposed a technique of annealing an i-type gallium nitride compound semiconductor layer at 400°C or higher so as to make it a low-resistance p-type.



[0004]

Problem to be solved by the invention:

A light-emitting element using a gallium nitride compound semiconductor has been studied from the viewpoints of both MIS structures and p-n junctions. However, even a homostructured light-emitting element using a p-n junction of GaN has a light-emission output of only several microwatts to several tens of microwatts, which was not sufficient for practical use. The present invention was made in view of the above circumstances, and an object thereof is to improve the light-emission output of the gallium nitride compound semiconductor element more.

[0005]

Means of solving the problem:

We found that the above problem could be solved by giving a gallium nitride compound semiconductor light-emitting diode a doublehetero structure using a p-n junction and moreover forming its light-emitting layer from a multilayered film composed of  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  layers specified in thickness. That is, the gallium nitride compound semiconductor light-emitting element of the present invention is characterized by having, as a light-emitting layer, a multilayered film wherein  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  (where  $0 < x < 1$ ) layers with different  $x$  values are alternately stacked between an n-type gallium nitride compound semiconductor

layer and a p-type gallium nitride compound semiconductor layer, each of the  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  layers constituting the multilayered film having a film thickness in the range between 5 Å and 50 Å.

5 [0006]

In the gallium nitride compound semiconductor light-emitting element of the present invention, the n-type gallium nitride compound semiconductor layer to be used includes a non-doped (dopant-free) gallium nitride compound semiconductor, such as GaN, GaAlN, InGaN or InAlGaN. Alternatively, it may also include a layer grown in a manner so as to exhibit the n-type characteristic by doping, for example, an n-type dopant, such as Si, Ge, Te or Se, into the non-doped n-type gallium nitride compound semiconductor. In particular, the n-type gallium nitride compound semiconductor is preferably composed of a gallium aluminum nitride of binary mixed crystal or ternary mixed crystal, such as  $\text{Ga}_y\text{Al}_{1-y}\text{N}$  (where  $0 < y \leq 1$ ), in comparison with a gallium nitride compound semiconductor containing indium, because an n-type crystal having superior crystallinity is obtained. This increases the light-emission output of the element, which is more preferred.

[0007]

The p-type gallium nitride compound semiconductor layer to be used includes a layer grown in a manner so as

to exhibit the p-type characteristic by doping, for example, an p-type dopant, such as Zn, Mg, Cd, Be or Ca, into the non-doped gallium nitride compound semiconductor. In particular, the p-type gallium nitride compound semiconductor is preferably composed of a gallium aluminum nitride of binary mixed crystal or ternary mixed crystal, such as  $\text{Ga}_z\text{Al}_{1-z}\text{N}$  (where  $0 < z \leq 1$ ), in comparison with a gallium nitride compound semiconductor containing indium, because a p-type crystal having superior crystallinity and a lower resistance is obtained. As a means of reducing the resistance of the p-type gallium nitride compound semiconductor layer more, annealing treatment disclosed in the Japanese Patent Kokai Publication No. 3-357046 may be performed. The reduction in the resistance makes it possible to improve the light-emission output more.

[0008]

$\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  layers constitute a multilayered film structure wherein the  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  (where  $0 < x < 1$ ) layers with different  $x$  values are stacked alternately, and the film thickness of each of the  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  layers constituting the multilayered film requires to be adjusted in the range between 5 Å and 50 Å. By stacking the  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  layers with different  $x$  values alternately, the multilayered film becomes a quantum well structure, whereby it is possible to increase the light-emission output as well as to reduce the

lattice constant mismatch between the n-type gallium nitride compound semiconductor and the p-type gallium nitride compound semiconductor. Also, a light-emitting layer formed by a multilayered film has fewer lattice defects in a crystal compared with a light-emitting layer formed by a single InGaN layer instead of the multilayered film, resulting in an improvement in crystallinity. Furthermore, by adjusting the film thickness of the  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  layers within the range of 5 Å - 50 Å, the light-emission output can be improved. The reason thereof is as follows: that is, the adjustment of the film thickness within this range can reduce the number of lattice defects in the  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  layers constituting the multilayered film, and thus the crystallinity is improved resulting in an increase in the light-emission output. For example, in the case of a growth method using the MOCVD method, the film thickness of the  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  layers can be adjusted by controlling the flow rate of Ga source as a source gas or by controlling the growth time. The composition ratio of the  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  layers can be adjusted by controlling the gas flow rate of In source as a source gas, or by controlling the growth temperature. Furthermore, it is a matter of course that an n-type dopant or a p-type dopant may be doped into the  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  layers to grow them.

It is preferred that the X values of the  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  layers are adjusted within the range of  $0 < X < 0.5$ . If the X values are 0.5 or more,  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  layers superior in crystallinity are hardly obtained, and thus a light-emitting element superior in light-emission efficiency is hardly obtained. Therefore, the X values are preferably within the range of less than 0.5. For realization of a blue light-emitting element which has not yet been put into practical use, it is required to adjust the X values within the above range.

[0010]

[Action]

For example, in the case of a light-emitting element having a doublehetero structure wherein an n-type GaN layer, a 100 Å-film-thick  $\text{In}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{N}$  layer and a p-type GaN layer are stacked in order, the lattice constant of GaN is about 3.19 Å, while the lattice constant of InN is about 3.54 Å. In the light-emitting element having this structure, a lattice-constant mismatch at an interface between the GaN layer and the  $\text{In}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{N}$  layer is as much as about 2.2 %. Therefore, a lattice defect is developed at the interface between the GaN layer and the  $\text{In}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{N}$  layer due to a misfit, which results in a deterioration in the crystallinity of the  $\text{In}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{N}$  layer that is a light-emitting layer. This becomes a factor in lowering of the

light-emission output.

[0011]

However, if, as in the present invention, the  $\text{In}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{N}$  layer is replaced, for example, with a quantum well-structured multilayered film having a total light-emitting film thickness of 100 Å, wherein three  $\text{In}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{N}$  layers serving as well layers, each having a film thickness of 20 Å, and two  $\text{In}_{0.04}\text{Ga}_{0.96}\text{N}$  layers serving as barrier layers, each having a film thickness of 20 Å, are alternately stacked, (that is, a light-emitting element having a structure consisting of an n-type GaN layer plus a well layer plus a barrier layer plus a well layer plus a barrier layer plus a well layer plus a p-type GaN layer), then the average composition of the  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  layers as the light-emitting layer becomes  $\text{In}_{0.12}\text{Ga}_{0.88}\text{N}$ . As a result, the lattice constant mismatch between the well layer and the GaN layer becomes about 1.3 %, and thus the mismatch is reduced. Moreover, since the  $\text{In}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{N}$  layers that are the well layers emit light, the light-emission wavelength is hardly changed. Accordingly, when the whole multilayered film is regarded as one light-emitting layer, the lattice constant mismatch is reduced, and thus the crystallinity of the light-emitting layer is improved because of the reduction of the lattice constant mismatch. As a result, the InGaN layers with fewer lattice defects as



the whole can serve as the light-emitting layer resulting in an increase in the light-emission output.

[0012]

Fig.2 shows the relationship between the film thickness and the relative light-emission output of the light-emitting element with the multilayered film (consisting of the n-type GaN + In<sub>0.2</sub>Ga<sub>0.8</sub>N + In<sub>0.04</sub>Ga<sub>0.96</sub>N + In<sub>0.2</sub>Ga<sub>0.8</sub>N + In<sub>0.04</sub>Ga<sub>0.96</sub>N + In<sub>0.2</sub>Ga<sub>0.8</sub>N + p-type GaN layers), provided that each layer of the multilayered film has the same film thickness. As shown in the figure, a light-emitting element using a multilayered film formed by stacking In<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>N layers as the light-emitting layer, each of which layers is adjusted so as to have a film thickness in the range between 5Å and 50Å, has a relative light-emission output of at least 90 %. Out of the above range, the light-emission output tends to lower sharply. The reason thereof is considered as follows: as described above, a thick-film In<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>N is replaced with a multilayered film, a lattice defect is liable to occur more in one In<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>N film resulting in lowering of the output.

[0013]

[Examples]

A process for producing a gallium nitride compound semiconductor light-emitting element according to the present invention by the metal organic chemical vapor

deposition (MOCVD) method is hereinafter described.

[0014]

[Example 1]

5 A sapphire substrate 1 was placed within a reaction vessel, and then the sapphire substrate 1 was cleaned. After that, setting the growth temperature to 510°C, a buffer layer 2 made of GaN was grown to a film thickness of about 200 Å using hydrogen as a carrier gas, and ammonia and TMG (trimethyl gallium) as source gases.

10 [0015]

After the growth of the buffer layer 2, supply of TMG was only terminated and then the temperature was raised to 1030°C. When the temperature reached 1030°C, an Si-doped n-type GaN layer 4 was grown to a film thickness of 4  
15 μm using TMG and ammonia as the source gases, and a silane gas as a dopant gas.

[0016]

After the growth of the n-type GaN layer 4, supply of the source gases and the dopant gas were  
20 terminated. Adjusting the temperature to 800°C, and switching the carrier gas to nitrogen, an In<sub>0.2</sub>Ga<sub>0.8</sub>N layer 4 was grown to a film thickness of 20 Å as a well layer, using TMG, TMI (trimethyl indium) and ammonia as source gases. Next, as a barrier layer, an In<sub>0.04</sub>Ga<sub>0.96</sub>N layer 4'  
25 was grown to a film thickness of 20 Å by reducing the flow

rate of TMI to one fifth. This process was repeated to thereby grow a multilayered film having a total film thickness of 100 Å, wherein firstly, an  $\text{In}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{N}$  layer 4, secondly, an  $\text{In}_{0.04}\text{Ga}_{0.96}\text{N}$  layer 4', thirdly, an  $\text{In}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{N}$  layer 4, fourthly, an  $\text{In}_{0.04}\text{Ga}_{0.96}\text{N}$  layer 4', and fifthly, an  $\text{In}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{N}$  layer 4 are alternately stacked in the film thickness of each of the layers of 20 Å.

[0017]

Next, terminating the supply of the source gases and raising the temperature to 1020°C again, an MG-doped p-type GaN layer 5 was grown to a film thickness of 5 μm using TMG and ammonia as source gases, and  $\text{Cp}_2\text{Mg}$  (cyclopentadienyl magnesium) as a dopant gas.

[0018]

After the growth of the p-type GaN layer 5, the substrate was taken out of the reaction vessel, and then annealed with an annealing apparatus in an atmosphere of nitrogen at 70°C for 20 minutes so as to reduce the resistance of the uppermost p-type GaN layer more. A cross sectional view showing the structure of the light-emitting element thus obtained is shown in Fig. 1.

[0019]

The GaN layer 5 and the multilayered film of the wafer thus obtained was partially removed by etching so that the n-type GaN layer 3 was exposed. The p-type GaN

layer and the n-type GaN layer were provided with ohmic electrodes. The resultant wafer was cut into a 500  $\mu\text{m}$ -square chip, thus making a light-emitting diode according to a conventional manner. The resultant light-emitting  
5 diode had a light-emission output of 800  $\mu\text{W}$  at 20 mA and a light-emission wavelength of 410 nm, achieving a level of practical use sufficiently.

[0020]

[Example 2]

10 A light-emitting diode was obtained in the same manner as in Example 1, except that the growth time of the respective layers of the multilayered film was extended 2.5 times so that the film thicknesses of the  $\text{In}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{N}$  layers and the  $\text{In}_{0.04}\text{Ga}_{0.96}\text{N}$  layers were all 50 Å. The  
15 resultant light-emitting diode had a light-emission output of 720  $\mu\text{W}$  at 20 mA, and a light-emission wavelength of 410 nm.

[0021]

[Example 3]

20 A light-emitting diode was obtained in the same manner as in Example 1, except that, in the processes of growing the n-type GaN layer 3 and the p-type GaN layer 5, TMA (trimethyl aluminum) was newly added to the source gases so as to make the n-type GaN layer and the p-type GaN  
25 layer an Si-doped n-type  $\text{Ga}_{0.9}\text{Al}_{0.1}\text{N}$  layer and an Mg-doped

p-type Ga<sub>0.9</sub>Al<sub>0.1</sub>N layer, respectively. The light-emission output and light-emission wavelength of the resultant diode had almost the same level as those of Example 1.

[0022]

5 [Comparative Example 1]

A light-emitting diode was obtained in the same manner as in Example 1, except that the growth time of the respective layers of the multilayered film was extended 3 times so that the film thicknesses of the In<sub>0.2</sub>Ga<sub>0.8</sub>N  
10 layers and the In<sub>0.04</sub>Ga<sub>0.96</sub>N layers were all 60 Å. The resultant light-emitting diode had a light-emission output of 360 μW at 20 mA.

[0023]

[Comparative Example 2]

15 A light-emitting diode was obtained in the same manner as in Example 1, except that a single In<sub>0.2</sub>Ga<sub>0.8</sub>N layer was grown to a film thickness of 100 Å instead of growing a multilayered film. The resultant light-emitting diode had a light-emission output of 80 μW at 20 mA, and  
20 had a light-emission wavelength of 420 nm.

[0024]

Effect of the invention:

As described above, the gallium nitride compound semiconductor light-emitting element of the present  
25 invention has a doublehetero structure using a p-n junction,

and moreover its light-emitting layer is formed from a multilayered film composed of  $\text{In}_t\text{Ga}_{1-t}\text{N}$  layers specified in thickness. Therefore, a misfit dislocation between the n-type gallium nitride compound semiconductor layer and the p-type gallium nitride compound semiconductor layer is reduced resulting in the improvement in the crystallinity of the whole light-emitting layer. This improvement remarkably improves the light-emission output, whereby making it possible to attain a level sufficient for practical use of the gallium nitride compound semiconductor light-emitting element.

Brief explanation of the drawings:

Fig. 1 is a schematic cross sectional view showing the structure of a light-emitting element according to one embodiment of the present invention.

Fig. 2 is a view showing the relationship between the film thickness of each layer of a multilayered film of a light-emitting element according to one embodiment of the present invention and the relative light-emission output of the light-emitting element.

Explanation of numerals:

- 1.....sapphire substrate
- 2.....GaN buffer layer
- 25 3.....n-type GaN layer



4.....In<sub>0.2</sub>Ga<sub>0.8</sub>N layer

4'..... In<sub>0.04</sub>Ga<sub>0.96</sub>N layer

5.....p-type GaN layer

5

Fig. 2

axis of ordinates: Relative light-emission output

axis of abscissas: Film thickness of well layer (barrier  
layer)

10